Über Radikale u. merichinoide Salze.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Kurt Fischer
aus Tiegenhof (Wpr.)

Halle-Saale
Ostdeutsche Druckerei und Verlagsanstalt, Inhaber Otto Jung
1926

Vorliegende Arbeit wurde während der Zeit S. S. 1923 bis W. S. 1925/26 im Chemischen Institut der Universität Halle angefertigt.

Herrn Professor Dr. E. Weitz sage ich für gütige Überlassung dieses theoretisch interessanten Forschungsgebietes sowie für hilfreiche Unterstützung bei der Bearbeitung desselben an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern

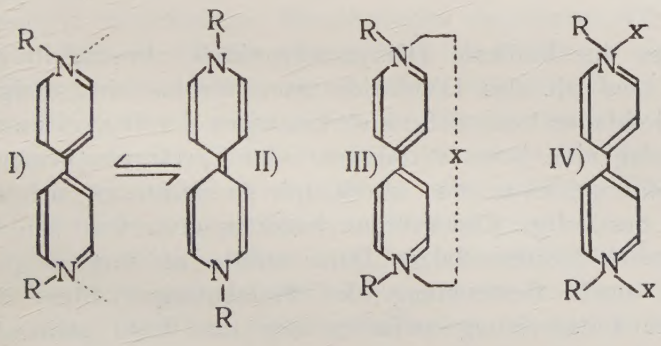
in Dankbarkeit gewidmet.

Referent: Prof. Dr. Weitz
Korreferent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Vorländer
Tag der Promotion: 12. Mai 1926

Theoretischer Teil.

I. Die Dipyridinium — subhalogenide.

In der 5. Mitteilung über freie Ammoniumradikale haben Weitz, König und v. Wistinghausen[1]) die Ansicht ausgesprochen, daß die aus den Dipyridiniumradikalen (I) mit 1 Äquivalent Halogen, oder aus 1 Mol. Radikal + 1 Mol. Dihalogenid (IV), oder schließlich durch Reduktion der Dihalogenide entstehenden tiefgefärbten Verbindungen einfach molekulare Monohalogenide (III) der zweiwertigen Ammoniumradikale (I) sind.

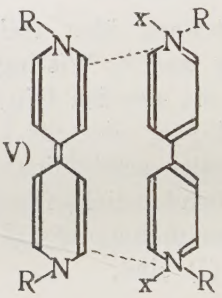


Diese Subhalogenide — so genannt in Anlehnung an die gleichfalls tiefgefärbten Subhalogenide der Erdalkalien — stehen in der Mitte zwischen den in höchstem Grade sauerstoffempfindlichen Dipyridiniumradikalen (I)

[1]) B. 57, 153.

und den völlig indifferenten Dihalogeniden (IV); sie sind ihrer Zusammensetzung nach einwertige Radikale; Weitz, König und v. Wistinghausen haben sie, zum Unterschied von den Dipyridiniumradikalen, Halbradikale genannt.

Von Emmert und Mitarbeitern[2]), ferner von Dimroth[3]) und W. König[4]) werden diese tiefgefärbten Verbindungen als dimolekulare Chinhydrone (V) aus einem Mol. der mit den Dipyridiniumradikalen valenztautomeren Dihydrodipyridyle (II) und einem Mol. Dipyridiniumdihalogenid (IV) aufgefaßt. Während nun aber die Lö-



sungen der Radikale (Dihydrodipyridyle) braungelb gefärbt und die des Dichlorids ganz farblos sind, zeigen die tiefblauen bzw. tiefgrünen Lösungen der Dipyridiniumsubhalogenide beim Verdünnen oder Erwärmen keinerlei Aufhellung; wenn also überhaupt, so müßte es sich um ganz beständige Chinhydrone handeln, etwa von der Art der merichinoiden Salze. Dann müßte es aber möglich sein, durch Bestimmung des Molekulargewichtes eine exakte Entscheidung zwischen den zur Wahl stehenden Formeln III und V zu treffen.

Die Klärung dieser Frage erschien wichtig, nicht nur vom Standpunkte der Radikalchemie aus, sondern weil

---

[2]) B. 55, 2322; B. 56, 491.
[3]) B. 55, 3693.
[4]) B. 56, 754.

es möglich schien, die hier gewonnenen Anschauungen auf die ganze Klasse der merichinoiden Salze zu übertragen, deren bekanntester Vertreter das Rot von C. Wurster ist.

Weitz, König und v. Wistinghausen hatten (l. c.) bereits gezeigt, daß das N,N′-Dibenzyl -γ,γ′-dipyridiniumsubchlorid bei der Molekulargewichtsbestimmung in Methylalkohol einen Durchschnittswert ergibt, der nur die Hälfte der für das monomere „Chlorür", bzw. ein Viertel der für das dimere Chinhydron berechneten Zahl ausmacht. Die Verfasser folgerten daraus, daß die Verbindung wirklich monomolekular entsprechend Formel III und außerdem in alkoholischer Lösung fast vollständig ionisiert sein müsse. Ein Chinhydron (V) dürfte unter Erhaltung seiner Chinhydronfarbe höchstens drei Bruchstücke liefern, nämlich zwei Cl-Ionen und das komplexe Kation; entstehen hingegen vier Spaltstücke, so wäre dieser Zerfall gleichbedeutend mit einer Dissoziation in die Komponenten (Radikal und völlig ionisierendes Dihalogenid) und müßte mit einem mehr oder weniger vollständigen Verschwinden der Farbe verbunden sein. Die von Weitz, König und v. Wistinghausen gefundenen Mol.-Werte waren also mit der Chinhydronformel Emmerts nicht vereinbar. Von einem salzartigen (heteropolaren) monomeren Monohalogenid (III) ist es hingegen ganz verständlich, daß es unter völliger Erhaltung seiner Farbe in seine Ionen zerfallen kann.

Wegen der bereits erwähnten prinzipiellen Bedeutung, die die Frage nach dem Molekulargewicht der Dipyridiniumsubhalogenide für die Formulierung der merichinoiden Salze hat, schien es angebracht, die Feststellungen von Weitz, König und v. Wistinghausen durch eine neue, eingehende Untersuchung zu erhärten. Den drei Molekulargewichtsbestimmungen, die diese Autoren an dem N,N′ Dibenzyl -γ,γ′- dipyridiniumsubchlorid angestellt hatten, haben wir nun eine große Zahl weiterer Messungen

hinzugefügt. Wir haben ferner auch das N,N'-Diphenyl-γ,γ'-dipyridiniumsubchlorid in den Bereich unserer Untersuchung gezogen.

Die neuen — experimentell durchaus nicht einfachen — Bestimmungen sind nicht mehr mit dem früher benutzten Apparat[5]) ausgeführt, sondern mit einem, im Versuchsteil gezeichneten und beschriebenen, vervollkommneten Beckmannschen Siedeapparat für Arbeiten in einer indifferenten Gasatmosphäre, in dem die Dämpfe des siedenden Lösungsmittels nur mit Glasschliffen in Berührung kommen. Wie wir durch eine große Zahl von Kontrollbestimmungen von Substanzen mit bekanntem Molekulargewicht unter Einhaltung genau derselben Bedingungen feststellen konnten, lassen sich in dem Apparat Molekulargewichtsbestimmungen mit einer Genauigkeit von ± 5% sicher durchführen. Die verwendeten Substanzproben stammten aus verschiedenen Darstellungen. Wir finden als Mittelwert aus 18 mit ähnlichen Konzentrationen wie früher ausgeführten Messungen für das Dibenzylderivat die Zahl 197 und für die Phenylverbindung — als Mittel von 3 Bestimmungen — den Wert 174. Für ein dimeres Chinhydron berechnet sich bei der Benzylverbindung das Mol.-Gew. 747, davon ist $1/3 = 249$, $1/4 = 187$; bei der Phenylverbindung sind die entsprechenden Werte: Mol. = 691, davon $1/3 = 230$, $1/4 = 173$. Durch die neuen Ergebnisse werden also die früheren Messungen, die bei dem Benzylkörper zu den Werten: 166, 203, 197 geführt hatten, vollauf bestätigt. Nach Ausführung jeder Bestimmung wurde die Unversehrtheit (und ursprüngliche Reinheit) der Substanz durch Titration mit Jod nachgeprüft.

Emmert hat kürzlich[6]) ebenfalls eine Anzahl von Molekulargewichtsbestimmungen des Dibenzyl-subchlorids in Methylalkohol vorgenommen und darüber berichtet.

[5]) Vgl. Weitz, Roth und Nelken. Ann. 425, 176.
[6]) B. 57, 1792.

Seine Versuche sind in einem Apparat für Heizung mit strömendem Dampf und in einer abgeschlossenen CO_2-Atmosphäre angestellt. Aus seiner Beschreibung geht nicht ganz klar hervor, wie die Messungen ausgeführt sind, auch vermißt man bei ihm die Feststellung, ob am Ende jeder Bestimmung die untersuchte Substanz noch unverändert ist. Emmert findet als Mittelwert für das Dibenzyldipyridiniummonochlorid die erheblich größere Zahl 255 (ber. 249 für ein in 3 Ionen dissociierendes dimolekulares Chinhydronsalz) und folgert daraus — unter Annahme vollständiger Ionisation — die Gültigkeit seiner dimeren Chinhydronformel V. Übrigens hat er in konzentrierteren Lösungen gearbeitet als wir. Die auf Monochlorid berechneten molek. Verdünnungen sind bei Emmert: 13.4, 13.6, 17.6, 17.4, 12.9, 16.2, 13.5, 16.3; unsere Zahlen sind, wie aus dem Versuchsteil hervorgeht, fast doppelt so groß. Wir glaubten daher zunächst, daß hier der alleinige Grund für seine so hohen Mol.-Werte liegt. Wie wir uns jedoch durch Messungen an Lösungen, deren Verdünnung unterhalb 16 liegt, überzeugen konnten (wir fanden im Mittel die Zahl 215), lassen sich Emmerts Resultate nicht allein auf die Verwendung konzentrierterer Lösungen zurückführen. Nach zahlreichen Versuchen vielmehr, die auch wir mit dem Apparat für Heizung durch strömenden Dampf angestellt haben, scheint uns dieser im vorliegenden Falle zu versagen, denn wir sind damit nur zu sehr schwankenden Resultaten gelangt.

Durch unsere Messungen ist also bewiesen, daß die Dipyridiniumsubhalogenide tatsächlich monomolekular sind. Selbstverständlich gilt diese aus den gefundenen Mol.-Werten gezogene Folgerung nur dann, wenn wirklich feststeht, daß in den Lösungen der Subhalogenide kein Zerfall in die Chinhydronkomponenten stattfindet. Aber selbst dann könnten vier Teile nur unter der Bedingung entstehen, daß auch das Dichlorid völlig ionisiert. Wie wir durch Molekulargewichtsbestimmungen des Dibenzyldipy-

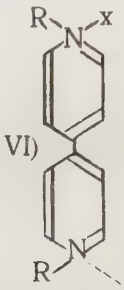
ridiniumdichlorids zeigen konnten, ist das bei weitem nicht der Fall. Wir haben es fernerhin auch für nötig erachtet, exakt nachzuweisen, daß für kalte und heiße Lösungen des Dibenzyldipyridiniumsubchlorids das Beersche Gesetz Gültigkeit hat. Eine Vorstellung davon, wie peinlich bei der Ausführung dieser optischen Beobachtungen der Luftsauerstoff ausgeschlossen werden mußte, gewinnt man aus folgender Tatsache: Bei der tiefen Farbe der Lösungen des Monochlorids konnten wir bei jedem Versuch nur cirka 1 mg Substanz in das Colorimeterrohr bringen; da 15 mm^3 Sauerstoff hinreichen, um diese Menge völlig zu entfärben, hätte also die Gegenwart von wenigen mm^3 Sauerstoff im Apparat genügt, eine Aufhellung vorzutäuschen. Wir sind schließlich zum Ziel gelangt mit der im Versuchsteil gezeichneten und beschriebenen Apparatur, die es gestattet, in einer Atmosphäre von Wasserstoff das zur Verdünnung nötige Lösungsmittel aus einem größeren Vorrat an alkoholischer Subchloridlösung heraus in das mit dem Destillationskolben verschmolzene Colorimeterrohr hereinzudestillieren.

Nach unseren Untersuchungen stellen also die N,N′-Dialkyl — und N,N′-Diaryl -γ,γ'-dipyridiniumsubhalogenide keine chinhydronartigen Komplexverbindungen, sondern eine selbständige Oxydationsstufe zwischen den Dipyridiniumdihalogeniden und den zugehörigen Radikalen dar; es war zu erwarten, daß dies auch in den chemischen Eigenschaften der Monohalogenide zum Ausdruck kommen würde. Schon Weitz und König hatten (l. c.) beobachtet, daß das freie Radikal N,N′-Dibenzyl -γ,γ'- dipyridinium und sein Subchlorid sich gegen Eisessig verschieden verhalten. Wie wir feststellen konnten, wird bei Zimmertemperatur das Radikal von Eisessig wie ein Metall von einer Säure gelöst: schon nach wenigen Minuten ist es zerstört; etwa 40% lassen sich in der Lösung noch als Subsalz durch Jodtitration nachweisen, der Rest ist wahrscheinlich durch

den bei der Säureeinwirkung zu erwartenden, aber nicht beobachteten Wasserstoff weiter verändert. Das Subchlorid dagegen ist auch nach halbstündiger Einwirkung des Eisessigs noch zu etwa 90% erhalten. Ferner folgt die Sonderstellung der Monohalogenide aus der bereits von Weitz, König und v. Wistinghausen beobachteten Tatsache, daß das Dibenzyldipyridiniumdichlorid in Methylalkohol durch Zink nur bis zum Subchlorid reduziert wird. Wir haben jetzt gefunden, daß unter diesen Bedingungen noch eine weitere Reduktion des Subchlorids zum Radikal eintritt, die jedoch bedeutend langsamer vor sich geht. Durch Beobachtung des zeitlichen Verlaufs der Reduktion (Titration mit Jod) läßt sich feststellen, daß der Sprung Dichlorid —➤ Subchlorid schon nach 15 Minuten praktisch vollständig ist, daß dagegen die weitere Reduktion des Subchlorids zum Radikal Stunden erfordert. Dies Verhalten deckt sich durchaus mit der bereits von Frl. Dr. Fr. Richter gefundenen Tatsache, daß das Kathodenpotential des Subchlorids in $\frac{n}{40}$ Lösung um 0,44 Volt größer ist als das des Dichlorids, das heißt also, daß das erstere um diesen Betrag unedler ist.

Schon eingangs ist erwähnt worden, daß die Dipyridiniummonohalogenide ihrer Zusammensetzung nach als einwertige Radikale angesprochen werden müssen. Da ihre Struktur somit auch valenzchemisch von Interesse ist, soll hier noch kurz darauf eingegangen werden. In den zweiwertigen freien Dipyridiniumradikalen ist die Affinitätsverteilung so anzunehmen, daß die zwei freien Hauptvalenzen sich intramolekular bis zu einem gewissen Grade absättigen, so daß also die wahre Formulierung der Dipyridiniumradikale zwischen der extremen doppelten Radikalformel I und der Chinonformel II liegt. Die Subsalze könnte man rein formal als Verbindungen betrachten, die zur Hälfte Ammoniumsalz und Ammoniumradikal (entspr. Formel VI) sind. Die Existenz solcher Verbindungen wäre

jedoch auffällig, da ja die einfachen einkernigen Pyridiniumradikale auch nicht frei existieren, sondern nur in Gestalt der dimeren sog. Bis-pyridiniumradikale. Hier ist also die freie Valenz extramolekular abgesättigt; das gleiche gilt für das freie Ammonium und das Tetraäthylammonium, die nur als Amalgame[7]), oder — in den tiefblauen Lösungen in flüssigem Ammoniak[8]) — als Ammoniakkomplexe existenzfähig sind. Es erscheint daher richtiger, auch in den Dipyridiniumsubhalogeniden die freie Valenz nicht an eines der beiden N-Atome zu lokalisieren und das Anion fest an das andere zu binden, sondern die freie



Valenz und damit auch das Anion völlig gleichmäßig auf beide Stickstoffatome zu verteilen, wie es in Formel III zum Ausdruck kommt.

Vom Standpunkte der Elektronentheorie betrachtet, besitzen die zweiwertigen freien Dipyridiniumradikale eine gerade Anzahl von Valenzelektronen; das in den Subhalogeniden enthaltene einwertige Dipyridinium-Kation, das ja durch den Verlust eines Elektrons aus den Radikalen entstanden ist, hat also eine ungerade Zahl von Elektronen. Die feste Lokalisierung des ungeraden Elektrons und damit der freien Valenz auf eine Molekülhälfte würde zu Formel VI führen, die, wie gesagt, ohne Analogie ist.

---

[7]) Mc. Coy, Am. Soc. 33, 277.
[8]) Schlubach, B. 53, 1689; B. 54, 2811, 2825; B. 56, 1889.

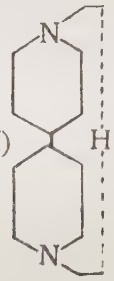
Wir ordnen daher das ungerade Elektron überhaupt keinem bestimmten N-Atom zu, sondern verteilen es gleichmäßig auf beide Molekülhälften, indem wir annehmen, daß es etwa um die mittelständigen C-Atome oszilliert. In sehr schnellem Zeitwechsel erhält dann bald der eine, bald der andere Pyridinkern ein Elektron weniger als im Neutralzustand, d. h. er hat eine positive Ladung, und der andere Kern ist radikalartig; im Zeitdurchschnitt erscheint jede Molhälfte mit einer halben positiven Ladung und mit einer halben freien Valenz.

Die Lage des rein heteropolar „gebundenen" Anions wird durch diese Oszillation in keiner Weise beeinflußt; die „Bindung" an das Kation, d. h. der elektrostatische Ausgleich seiner Ladung mit der des Kations, findet auf beliebige Entfernung hin statt. In unserem starren Formelbild III, das die hier entwickelten Anschauungen natürlich nur unvollkommen wiederzugeben vermag, drücken wir das durch die brückenartige Bindung des Anions an beide Kationenzentren aus. Der schnelle Wechsel des Oxydationszustandes der beiden Kerne ist wahrscheinlich auch als Ursache der tiefen Farbe der Subhalogenide anzusehen.

Die in Formel III ausgedrückte brückenartige „Bindung" eines Atoms oder Restes an zwei entfernt liegende Teile eines Moleküls ist nur möglich, bei heteropolaren Verbindungen und nur ein Jon kann derartig gebunden sein. Wollte man nicht heteropolare Moleküle, z. B. eine „Chinhydronbase" aus 1 Mol Dipyridiniumradikal (Dihydrodipyridyl) + 1 Mol freiem Dipyridyl — anstatt Dipyridiniumsalz —, in analoger Weise, monomolekular, formulieren, so käme für die „Brücke" nur das an den Stickstoff gebundene H-Atom, durch das sich ja die beiden Komponenten des Chinhydrons unterscheiden, in Betracht, entsprechend Formel VII. Ein solches Strukturbild wäre aber valenzchemisch grundverschieden von der für die Monohalogenide aufgestellten Formel; denn das Amin- (bzw. Ammonium-) Wasserstoff-

atom ist kein Ion, es kann daher nicht auf große Entfernung hin gebunden sein und keine feste mittlere Lage zwischen den beiden Molekülhälften einnehmen; wenn es daher wirklich in gleicher Weise an jedes der beiden N-Atome gebunden sein sollte, so müßte es mit seiner

VII)



ganzen Atommasse, die 1800 mal schwerer ist als das Elektron, hin und her schwingen. Wir kennen keine Tatsache, welche die Annahme einer solchen Atomoszillation rechtfertigt. Das Chinhydron aus Dihydrodipydridyl und Dipyridyl ist also mit den Dipyridiniumsubhalogeniden nicht vergleichbar.

Im Anschluß an diese Untersuchungen über die Monohalogenide der Dipyridiniumradikale seien noch kurz einige Beobachtungen mitgeteilt, die wir bei der Darstellung der dazu nötigen Ausgangsmaterialien an den Bis-pyridiniumradikalen, den Reduktionsprodukten der einkernigen Pyridiniumsalze gemacht haben. Dimroth[9]) hat eine Methode angegeben, durch acetylierende Reduktion des Pyridins ein sog. N,N'-Diacetyl-tetrahydro-γ,γ' — Dipyridyl darzustellen, das in Alkohol mit Luftsauerstoff in γ,γ'-Dipyridyl übergehen soll. Wir haben erstens die Erfahrung gemacht, daß befriedigende Ausbeuten an dieser Tetrahydroverbindung (40 g aus 50 ccm Pyridin) nur mit frisch destilliertem Pyridin unter Zusatz

[9]) B. 54, 2934.

von 1 ccm conc. Schwefelsäure bei der Acetylierung zu erreichen sind. Die Oxydation dieses Produktes, das nach unserer Bezeichnung als Bis-N-acetylpyridinium anzusprechen ist, lieferte uns nach Dimroths Verfahren jedoch nie mehr als 3—4 g γ,γ'-Dipyridyl (aus 40 g der Tetrahydroverbindung) neben viel Pyridin. Dagegen konnten wir nach 6 Wochen langem Liegen dieses Körpers an der Luft, wobei die Farbe von gelb nach schmutzig braun umschlägt, aus 40 g cirka 20 g Dipyridyl isolieren. Das stimmt überein mit der Beobachtung von Weitz und Ludwig[10]), daß frisches Bis-N-benzyl-pyridinium bei der Oxydation mit Jod nur Monopyridiniumsalz liefert, und daß Dipyridiniumsalz erst auftritt, wenn die Bisverbindung durch längeres Aufbewahren oder durch Erhitzen zersetzt, d. h. in ein echtes Dipyridylderivat umgelagert ist. Wir haben dann auch untersucht, ob sich γ,γ'-Dipyridyl auch aus Bis-N-benzyl-pyridinium darstellen läßt. Wir erhielten bei der Oxydation mit Luft in siedendem Methylalkohol jedoch nur geringe Mengen γ,γ'-Dipyridyl neben wenig Benzaldehyd. In der Hauptsache entstand ein braunes säureunlösliches Produkt. Es sei ferner bemerkt, daß bei der Oxydation des Dibenzyldipyridinium-Radikals in fester Form an der Luft ebenfalls etwas Benzaldehyd entsteht.

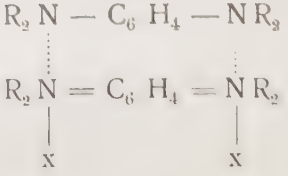
II. Die merichinoiden Salze.

Die auf chemischem und physikalisch-chemischem Wege gewonnenen Anschauungen über die Konstitution der tieffarbigen N,N′-Dialkyl- und N,N′-Diaryl-dipyridiniumsubhalogenide lassen sich auf die sogenannten merichinoiden Salze übertragen, deren bekannteste Vertreter die Farbsalze von C. Wurster[11]) sind. Daß diese Verbindungen etwas anderes darstellen als die gewöhnlichen Chinhydrone, von denen sie sich durch das Fehlen der Komponentendissociation unterscheiden, haben schon Will-

[10]) B. 55, 411.
[11]) B. 12, 1803, 1807, 2071.

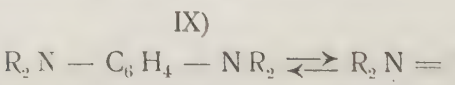
stätter und Piccard[12]) erkannt und diese Sonderstellung durch die Bezeichnung „merichinoide Salze" zum Ausdruck gebracht. Willstätter und Piccard geben den Wursterschen Farbsalzen die Formulierung VIII, fügen aber hinzu, daß in diesen Verbindungen die „Komponenten zu einem Gebilde von eigentümlich ausgeglichenen Zustand verbunden" seien.

VIII)

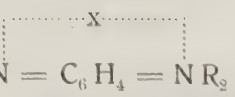


So wie wir nun das „Dihydrodipyridyl" (Formel II, Seite 5) — ein 1,6-Diamin —, durch dessen Oxydation (mit 1 Atom Halogen) die Dipyridiniumsubsalze entstehen, auffassen durften als ein valenztautomeres Dipyridiniumradikal, so lassen sich die p-Phenylendiamine (IX), durch deren Oxydation die Wursterschen Salze entstehen, in der valenztautomeren Form der Diimoniumradikale (X), wenigstens rein formal, schreiben. Wenn diese Radikalformel auch für die freien Diamine nur in untergeordnetem Maße in Betracht kommen kann (denn hier

IX) X)



XI)



ist das Diamin benzoid, während in der Dipyridiniumreihe die Radikale benzoid, also begünstigter sind!), so müssen, wie weiter unten gezeigt wird, doch die Wursterschen Farbsalze als einfach

[12]) B. 41, 1458.

molekulare und daher noch radikalartige Monohalogenide (XI) der Diimoniumradikale aufgefaßt werden. Ihre metallische, bronzeglänzende Farbe steht damit auch in gutem Einklang. Aber im Verhalten zeigen sie auch nicht entfernt den ungesättigten Charakter der Dipyridiniummonohalogenide. Das ist, ganz abgesehen von der Tatsache, daß Radikale durchaus nicht immer oxydabel sein müssen (vgl. das Diphenylstickstoffoxyd und den Diphenylstickstoff von Wieland), bei näherer Betrachtung nicht mehr so merkwürdig. In den Dipyridiniummonohalogeniden, die eine mittlere Oxydationsstufe zwischen den freien Dipyridiniumradikalen und den indifferenten Dihalogeniden darstellen, ist eben ein Teil der ungeheuren Oxydierbarkeit der ersteren noch erhalten. Die merichinoiden Wursterschen Monosalze hingegen stehen in der Mitte zwischen den doch erheblich weniger oxydablen Diaminen und den ganzchinoiden („holochinoiden") Diimonium-di-salzen (XII), die kräftige Oxydationsmittel sind. Es ist daher natürlich, daß sie keine

XII) $$R_2N = C_6H_4 = NR_2$$
$$\quad\quad\quad

lich unter Mitwirkung der kondensationsfähigen, freien Aminogruppe zu einem höher molekularen Farbstoff verändert worden. Genau dieselben Erscheinungen beobachten wir natürlich, wenn wir das umkristallisierte Subchlorid oder -bromid zur Molekulargewichtsbestimmung in siedenden Methylalkohol eintragen. Die nur kurze Zeit tiefrot gefärbten Lösungen werden sehr schnell blaustichig, schließlich rein dunkelblau, und es ergibt sich ein recht hohes Molekulargewicht; daß diese gekochten Lösungen nicht mehr das ursprüngliche Farbsalz enthalten, geht auch daraus hervor, daß sie sich weder durch verdünnte Säuren noch durch Zinnchlorür entfärben lassen. Der Versuch, die Bestimmungen mit dem gleichfalls von uns dargestellten merichinoiden Monojodid oder Monoperchlorat aus Dimethyl-p-phenylendiamin auszuführen, scheiterte an der zu geringen Löslichkeit dieser Salze in Alkohol und ähnlichen Medien.

Günstigere Verhältnisse trafen wir beim Studium der bisher nur sehr wenig untersuchten merichinoiden Salze aus Tetramethyl-p-phenylendiamin, das ja nun keine kondensationsfähige Aminogruppe mehr enthält. Wir haben von diesem Diamin ein merichinoides Chlorid, Bromid, Jodid, Perchlorat und Perjodid in reinem, kristallisiertem Zustande und von wundervoller Körperfarbe darstellen können. Von diesen existieren die beiden letzten heute schon monatelang in festem Zustande, während die drei ersten (Chlorid, Bromid, Jodid) schon nach zwölfstündigem Stehen im Exsiccator in eine farblose Substanz übergehen, deren Identifizierung noch aussteht. Nun aber sind die alkoholischen Lösungen des Subchlorids und -bromids gegen Hitze recht beständig, ganz im Gegensatz zu den Lösungen der entsprechenden merichinoiden Salze aus dem dimethylierten Diamin. Die Haltbarkeit im festen Zustand ist also gerade umgekehrt wie in den Lösungen. Die quantitative Untersuchung der Beständigkeit des merichinoiden Bromids aus Tetramethyl-p-phenylendiamin, die

wir auf colorimetrischen Wege vornahmen, zeigte leider, daß auch hier Zersetzung beim Kochen eintritt, die sich jedoch nicht durch Farbänderung, wie beim Dimethylderivat, sondern durch langsame Farbaufhellung zu erkennen gibt. Nach 5 Minuten langem Kochen in absolutem Methylalkohol scheinen bereits 20% der Substanz zersetzt zu sein, nach halbstündigem Kochen steigt der Grad der Zersetzung auf 70%. Auffallenderweise beobachteten wir aber bei Ausführung der Molekulargewichtsbestimmungen dieses merichinoiden Bromids — während dreiviertelstündigen Kochens nach eingetretener Konstanz — weder ein Steigen noch Fallen des Thermometers. Da die Konstanz — wegen der großen Löslichkeit des Subbromids — schon nach 4 Minuten eintritt, d. h. zu einer Zeit, wo sicher die Hauptmenge des Salzes noch unzersetzt ist, und da andererseits, wie der Versuch ja zeigt, die weitere Zersetzung nicht mit einer Veränderung der Molekülzahl verbunden ist, dürfen wir annehmen, daß das gefundene Molekulargewicht wirklich das des unversehrten merichinoiden Salzes ist. Die erhaltenen Zahlen, die sehr gut übereinstimmen, führen zu einem Wert, der etwa ¼ von dem für das dimere Chinhydron berechneten beträgt, d. h. das merichinoide Salz ist monomolekular und ganz ionisiert, genau wie die Dipyridiniumsubhalogenide. Um der Zersetzung des Monobromids, die vielleicht durch Eintritt von Halogen in den Kern hervorgerufen sein konnte, aus dem Wege zu gehen, haben wir auch hier versucht, das merichinoide Perchlorat aus Tetramethyl-p-phenylendiamin, das leichter löslich ist als das aus dem dimethylierten Diamin, zur Molekulargewichtsbestimmung zu verwenden. Jedoch war auch hier die Löslichkeit für die praktische Ausführung der Bestimmungen noch zu gering. Die Versuche sollen fortgesetzt werden mit Salzen aus Diaminen, die sowohl am Stickstoff wie auch im Kern vollständig alkyliert oder sonstwie substituiert sind.

Im Anschluß an diese, bei den Wursterschen Salzen gefundenen Ergebnisse, sei bereits an dieser Stelle mitgeteilt, daß es inzwischen Herrn cand. chem. W. Schwechten bei der weiteren Bearbeitung dieses Gebietes gelungen ist, durch Molekulargewichtsbestimmungen an beständigeren merichinoiden Salzen — nämlich Methylphenazoniumsubbromid und Ditolyltolazoniumsubnitrat — in Methylalkohol die monomolekulare Struktur auch dieser Merichinoiden einwandfrei zu bestätigen.

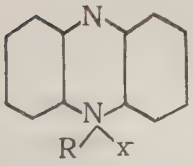
Eine weitere, sehr wichtige Stütze für die monomere Formel der merichinoiden Salze erblicken wir in folgender Tatsache: Unter den zahlreichen bisher bekannten Verbindungen dieser Art, zu denen auch die Farbsalze der Benzidine, ferner die merichinoiden Phenazonium- und Thianthroniumsalze gehören, haben wir in der Literatur kein einziges gefunden, das unsymmetrisch zusammengesetzt ist. Das heißt, es existiert unter diesen keins, bei dem die Salz- und die Aminhälfte sich nicht vom gleichen Grundstoff — nur um zwei Oxydationsstufen voneinander verschieden — ableiten, während bei gewöhnlichen Chinhydronen unsymmetrische Zusammensetzung äußerst häufig ist. Besonders charakteristisch ist hier eine Feststellung von Piccard[13]). Er bestimmt die Lage der Absorptionsbanden der einzelnen Farbsalze aus freiem p-Phenylendiamin und aus seinen vier am Stickstoff methylierten Homologen (Mono- bis Tetramethyl) und untersucht auch das Absorptionsspektrum von Lösungen, die durch Oxydation von Mischungen verschiedener Diamine mit Brom entstehen. Er findet, besonders schön an partiell oxydierten Flüssigkeitsgemischen von mono- und tetramethyliertem Diamin, immer nur die Banden, die den einzelnen „symmetrisch zusammengesetzten" Farbsalzen entsprechen. Hätte sich etwa das Monomethyl-p-phenylendiamin und das Tetramethylchinondiimonium-dibromid zu einem ge-

[13]) Ann. 381, 351.

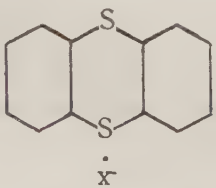
mischten Chinhydronsalz vereinigt, so hätte das im Auftreten neuer Absorptionsbanden zum Ausdruck kommen müssen. Wir haben uns von der Richtigkeit der Beobachtungen Piccards überzeugt und einige neue hinzugefügt. Piccard zieht aus seinen Messungen den richtigen Schluß: „es gibt in Lösung keine gemischt merichinoiden Salze", fügt aber als Anmerkung hinzu, daß gemischte Chinhydrone im festen Zustande seit langer Zeit bekannt seien. Dies trifft, wie ein eingehendes Studium der Literatur gezeigt hat, wohl zu für Chinhydrone im allgemeinen, aber gerade nicht für die merichinoiden Salze.

Der Gedanke übrigens, daß die merichinoiden Verbindungen überhaupt monomolekular sind und sich dadurch prinzipiell von den anderen Chinhydronen unterscheiden, ist nicht mehr neu. Schon Hantzsch hat vor 10 Jahren[14]) die Ansicht geäußert, daß die merichinoiden Phenazonium-, Thianthronium- und die Wursterschen Salze möglicherweise durch monomere Formeln (XIII, XIV, XV)

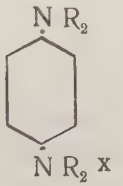
XIII)



XIV)



XV)



ausgedrückt werden müßten, d. h. daß sie ungesättigte Verbindungen seien. Zur Begründung führt Hantzsch, außer Betrachtungen über die Art der Absorptionsspektren der beiden Körperklassen (Chinhydrone und merichinoide Salze), die Tatsache an, daß die, den merichinoiden Salzen zugehörigen Chinhydronbasen („Anhydrobasen") von der Zusammensetzung Diamin + Diimin kaum existieren, oder sehr unbeständig seien. Seine Versuche, die einfachen

14) B. 49, 511 (1916).

Formeln durch Molekulargewichts- oder Leitfähigkeitsbestimmungen zu beweisen, sind an der Zersetzlichkeit (intramolekulare Umsetzung, Hydrolyse usw.) der ihm zur Verfügung stehenden Verbindungen gescheitert. Betrachtet man die von Hantzsch angegebenen Formeln, so ist nicht einzusehen, warum ein grundsätzlicher Unterschied zwischen den merichinoiden Salzen und den sog. Chinhydronbasen bestehen sollte; denn so wie die ersteren als Verbindungen erscheinen, die gleichzeitig Ammoniumsalz und Ammoniumradikal sind (vgl. XV), so ließen sich die Chinhydronbasen als Gebilde formulieren, die gleichzeitig Amin und Ammoniumradikal sind (vgl. XVI). Der Unterschied tritt

XVI) $H_2N = C_6H_4 = NH$

hingegen sofort hervor, wenn wir die merichinoiden Salze mit brückenartig an beide Kationenzentren gebundenem Säurerest formulieren (XI); eine analoge Schreibweise der Chinhydronbasen (etwa nach Formel XVII)

XVII) $HN \cdots C_6H_4 \cdots NH$ (H)

ist unmöglich, ebenso wie oben für das Chinhydron aus Dihydrodipyridyl und Dipyridyl. Daß die Chinhydronbasen, von denen wir nach Schlenks Angaben[15]) die aus Benzidin + Chinondiimid dargestellt haben, von denen auch Herr Schwechten jetzt einige neue erhalten hat, wirklich von den merichioniden Salzen grundverschieden — weil dimer — sind, folgt einmal aus ihrer äußerst leichten Dissociation in die Komponenten, außerdem aber daraus, daß es hier — im Gegensatz zu den merichinoiden Salzen — sehr wohl unsymmetrisch zusammengesetzte Gebilde gibt. Die Verteilung der positiven Ladung in dem Kation der

[15]) Ann. 368, 279.

merichinoiden Salze auf beide Molekülhälften (bzw. N-Atome) hat man sich genau so vorzustellen, wie bei den Dipyridiniumsubhalogeniden, d. h. durch die Oszillation eines Elektrons zwischen den beiden Stickstoffatomen (bzw. Mol.-Hälften).

Wenn die merichinoiden Salze also monomer sind, so sind sie der Zusammensetzung nach noch Radikale; wir versuchten daher, ob sie, — wenn auch nicht gegen Sauerstoff —, so doch auf ein anderes Radikalreagens ansprechen würden. Wir wählten hierzu das von Wieland in die Radikalchemie eingeführte Stickoxyd, das von reduzierenden Radikalen zum $(NO)_2$-Ion bzw. zu N_2O reduiert[16]), durch oxydierende hingegen als Nitrosogruppe gebunden, d. h. zu einem Abkömmling der salpetrigen Säure oxydiert wird. Wir haben nun festgestellt, daß auch die Wursterschen Salze teils mehr, teils weniger prompt mit NO reagieren. Auch die freien p-Phenylendiamine, die wenigstens formal doppelte Imoniumradikale sind, nehmen in verschiedenen organischen Medien NO unter Dunkelfärbung auf. Zu einem greifbaren Ergebnis hat bisher nur die Einwirkung auf das asym. Dimethyl-p-phenylendiamin geführt und zwar in Chloroformlösung. Dabei entsteht merkwürdigerweise dasselbe merichinoide Chlorid wie bei der Einwirkung von Chlor; durch überschüssiges NO wird dieses dann wieder zersetzt. Jedenfalls hat hier bei der Entstehung des Subchlorids das NO oxydierend und das Chloroform gewissermaßen als latente Salzsäure gewirkt. Diese noch etwas rätselhafte Reaktion, auch die Umsetzung von Stickoxyd mit den „holochinoiden" Diimonium-di-salzen und mit den merichinoiden Verbindungen anderer Typen, sowie deren „Komponenten", soll noch näher untersucht werden.

Die große Beständigkeit der merichinoiden Salze gegen Dissociation in ihre „Komponenten", die Willstätter

---

[16]) Vgl. Weitz und Vollmer, B. 57, 1015.

und Piccard gerade dazu geführt hat, diese Körper als besondere Klasse von den anderen Chinhydronen abzutrennen, ist im Lichte der monomolekularen Formel etwas Selbstverständliches. Nun hat aber Schlenk[17]) aus einigen substituierten Benzidinen Farbsalze erhalten, die im Gegensatz zu den Wursterschen Phenylendiamin-Abkömmlingen in verdünnter Lösung eine mehr oder weniger deutliche Farbaufhellung erleiden, d. h. anscheinend der Dissociation anheimfallen. Er lehnt deshalb die Formulierung von Willstätter und Piccard und den Begriff der merichinoiden Verbindungen als einer besonderen, durch ihre Beständigkeit ausgezeichneten Klasse von Chinhydronen, überhaupt ab. Nach Schlenks Angaben dissociieren die Farbsalze der Benzidine verschieden leicht, je nach der Stärke der „Basicität" des zugehörigen Amins. Wir haben die merichinoiden Salze aus den drei von Schlenk untersuchten Benzidinbasen nach seiner Vorschrift dargestellt. Bei der colorimetrischen Untersuchung zeigte sich jedoch, daß das von Schlenk als nicht dissociierend angeführte Subchlorid aus N,N′-Tetramethylbenzidin ebenfalls den Zerfall erleidet, was allerdings beim Reagensglasversuch sich der Beobachtung entziehen kann. Wir haben versucht nachzuweisen, daß diese, an den merichinoiden Benzidinsalzen beobachtete Erscheinung, keine Chinhydrondissociation ist. Allerdings kehrt in den durch Verdünnen gelb gewordenen alkoholischen Lösungen des merichinoiden Chlorids aus Tetramethylbenzidin beim Eindampfen im Vakuum der ursprüngliche grüne Farbton fast in derselben Intensität wieder. Andererseits aber tritt die Farbaufhellung auch ein beim Verdünnen mit einer alkoholischen Lösung des freien Diamins. Wollte man die erste Erscheinung als einen Beweis für eingetretenen Chinhydronzerfall ansehen, so schließt das Ergebnis des zweiten Versuchs diese Möglichkeit aus. Wahrscheinlich liegen die Verhältnisse so,

---

[17]) Ann. 363, 313; 368, 279.

daß — wegen des schwächer basischen Charakters des Benzidins und seiner Homologen — hier die Farbsalze primär hydrolytisch aufgespalten werden unter Bildung der Chinhydronbasen (Anhydrobasen), die dann natürlich dissociieren; wenigstens konnten wir zeigen, daß die Lösung des Farbsalzes aus dem am schwächsten basischen o,o′-Dichlor-o-tolidin, die beim Verdünnen sich besonders stark (von grün nach gelb) aufhellt, beständiger ist, wenn man statt mit reinem, mit ganz schwach säurehaltigem Alkohol verdünnt.

Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß unsere neue Formel für die merichinoiden Salze sich von den alten Oszillationsformeln, besonders der bekannten Baeyerschen, dadurch unterscheidet, daß Baeyer ganze Atome oszillieren läßt, wir hingegen nur Elektronen; im übrigen lassen sich unsere Anschauungen auch auf die Triphenylmethan-Farbsalze übertragen, worauf jedoch hier nicht mehr eingegangen sei.

Praktischer Teil.

I. Die Dipyridinium-subhalogenide.

A. Molekulargewichtsbestimmungen.

1. Apparatur.

Die Bestimmungen wurden ausgeführt in dem Beckmannschen Siedeapparat (vgl. Fig. I) für direktes Heizen. Das Siedegefäß trägt ein eingeschliffenes Thermometer und hat zwei seitliche Ansätze. In dem einen befindet sich ein eingeschliffener Einhängekühler und ein eingeschliffenes Chlorcalciumrohr; in dem anderen Ansatz ein ebenfalls eingeschliffenes Kohlensäureeinleitungsrohr, das mit einer kleinen Biegung nach unten kurz vor dem Thermometer endet. Um die Diffusion des siedenden Lösungsmittels zur Kautschukverbindung zu verhindern, ist das Gaseinleitungsrohr mit einem Kühlmantel umgeben. Die Glasschliffe haben eine Länge von cirka 3 cm und schließen ohne Dichtungsmaterial. Das Siedegefäß ruht mit seinem Boden auf einer doppelten Kupferdrahtnetzlage, die den kreisförmigen Ausschnitt (von zirka 3 cm Durchmesser) einer starken Asbestplatte muldenartig ausfüllt. Auf der Asbestplatte steht, fest aufgesetzt, der (in der Zeichnung weggelassene) Dampfmantel aus Glas, der unmittelbar bis an die beiden seitlichen Ansätze des Siedegefäßes reicht. Zur Erhaltung einer stagnierenden Luftschicht zwischen Siedegefäß und Dampfmantel ist ersteres

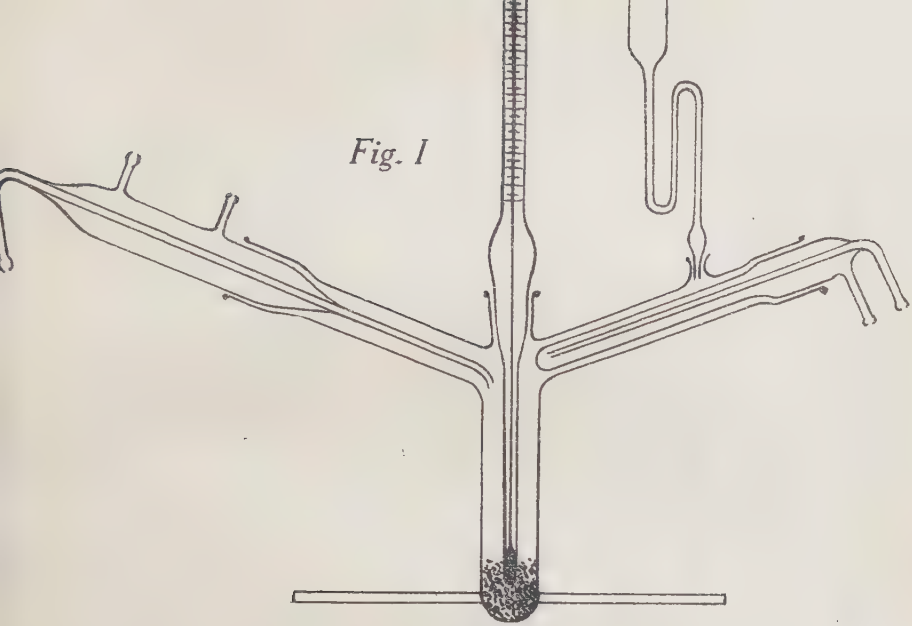


Fig. I

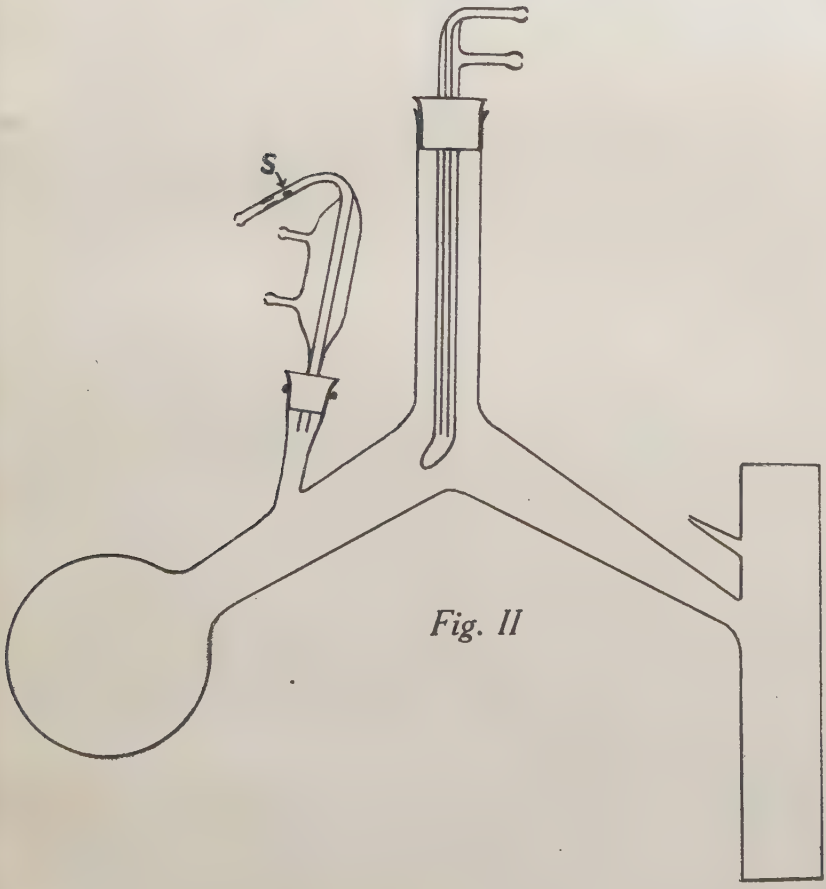


Fig. II

Merichinoide Bromide aus:

Monomethyl-p-phenylendiamin

Dimethyl-p-phenylendiamin

Tetramethyl-p-phenylendiamin

Tetramethyl-benzidin

Gemisch merichinoider Bromide aus:

Mono- + Dimethyl-p-phenylendiamin

Mono- + Tetramethyl-p-phenylendiamin

Di- + Tetramethyl-p-phenylendiamin

Dimethyl-p-phenylendiamin + Tetramethylbenz.

Tetramethyl-p-phenylendiamin + Tetramthylbenz.

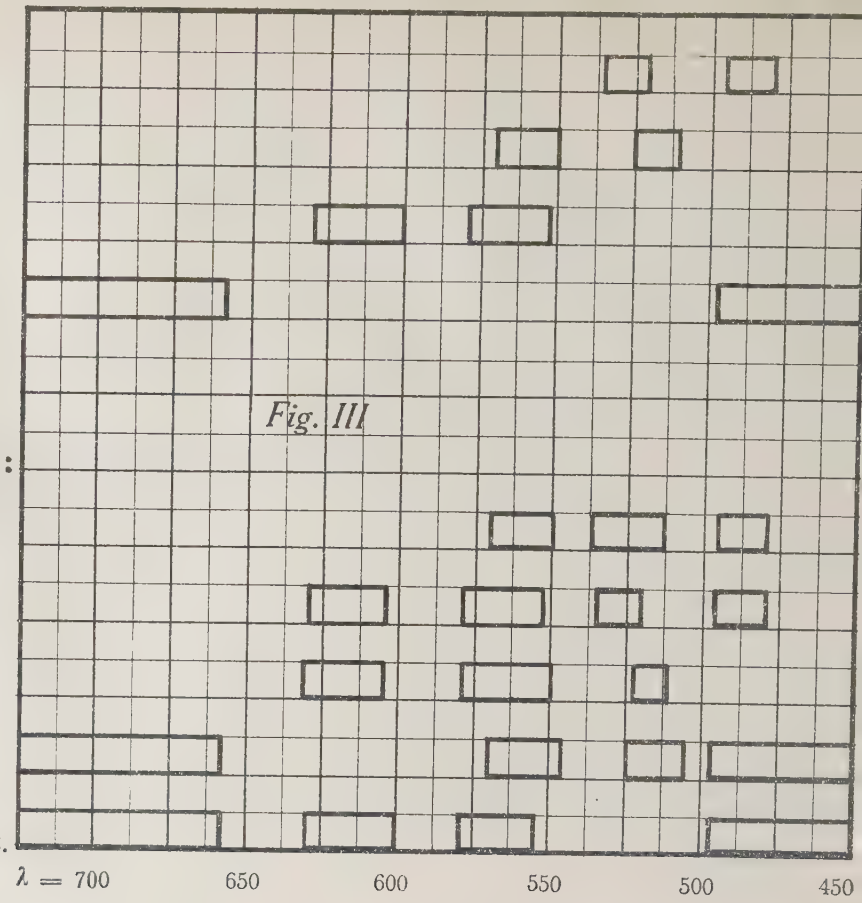


Fig. III

oben und unten mittels zweier dichtschließender Asbestringe von 2 cm Breite in den Dampfmantel fest eingesetzt. Als Heizquelle dienen ein Bunsenbrenner mit gerade entleuchteter — etwa 2 cm hoher — Flamme und ein konzentrisch dazu angebrachter Kranzbrenner.

Zur Beobachtung des Gasdrucks, dessen absolute Konstanthaltung während der einzelnen Bestimmungen von größter Wichtigkeit ist, wurde in jede der beiden Gasleitungen, ein offenes, mit Xylol gefülltes Manometer eingeschaltet, das fast horizontal lag, und an dem eine Druckänderung um 1 mm einen Ausschlag von 5 cm gab.

Als Siedesteine benutzten wir im allgemeinen alte Granaten, die vor jeder Bestimmung mit warmer konzentrierter Schwefelsäure behandelt, sorgfältig gewaschen und im Trockenschrank getrocknet waren. Bei einzelnen Versuchen (Nr. 16—18) wurde noch eine Anzahl Platin-Tetraeder zugegeben.

Die Kohlensäure wurde mit Bicarbonat gewaschen, dann über zwei in einem Quarzrohr befindliche rotglühende Kupferspiralen geleitet (von je cirka 12 cm Länge) und mit reiner, konzentrierter Schwefelsäure getrocknet, der flüchtige Bestandteile (SO_2) durch einmaliges Erhitzen auf 200° Celsius entzogen waren.

2. Beschickung des Apparates und Ausführung der Bestimmungen.

Vor jeder Bestimmung wird das Siedegefäß nach sorgfältiger Reinigung mit warmer, konzentrierter Schwefelsäure im Trockenschrank scharf getrocknet. Die Beschickung des Apparats geschieht auf die Weise, daß er zunächst durch etwa 20 Minuten langes Einleiten von CO_2 mit diesem Gas gefüllt wird. Um alle seine Teile gleichmäßig luftfrei zu machen, wird das Chlorcalciumrohr zeitweilig geschlossen, und die Kohlensäure durch die einzelnen, etwas gelüfteten Schliffe herausgelassen. Sodann wird durch das etwas herausgehobene Thermo-

meter das gewogene Lösungsmittel im langsamen Kohlensäure-Gegenstrom eingetragen, und bei angestelltem Kühler nochmal 10 Minuten lang CO_2 durch die Apparatur geleitet. Wenn die Luft verdrängt ist, stellt man die Kohlensäure ab und heizt mit beiden Brennern an.

Nach 10 Minuten kam das Thermometer im allgemeinen zum Stillstand und änderte sich während einstündigen Siedens trotz häufigen Klopfens am Thermometer kaum um $^1/_{1000}°$. Auch nach Eintragen der Substanz das anfangs durch das etwas herausgehobene Thermometer, später stets durch einen der seitlichen Ansätze unter Durchleiten von CO_2 erfolgte, änderte sich die neue bald eintretende Konstanz des Thermometers während viertel- bis einstündigen Siedens nicht mehr.

Das langsame Durchleiten von Kohlensäure beim Zugeben der Substanzpastille bewirkt ein Fallen des Siedepunktes des reinen Lösungsmittels; wie wir uns durch blinde Versuche überzeugen konnten, kehrt dieser (wenn sonst nichts verändert ist) nach Abstellen der Kohlensäure immer wieder genau auf den alten Stand zurück.

Wie man sieht, sind unsere Bestimmungen nicht wie bei Emmert unter dem Druck von CO_2 ausgeführt, sondern in einer ruhenden CO_2-Schicht, die mit der Außenluft frei kommunizieren kann. In dem absichtlich weit gewählten und mit dem langen Verbindungsstück versehenen Chlorcalciumrohr, das nach außen mit einem nicht zu dünnen Wattebausch abgeschlossen ist, bleibt — wenn die Flüssigkeit stoßfrei siedet — auch bei langer Versuchsdauer ein genügendes CO_2-Polster, das die Lösung vor dem Luftsauerstoff schützt.

3. Das Lösungsmittel.

Als Lösungsmittel diente bei sämtlichen Molekulargewichtsbestimmungen sorgfältig fraktionierter, dann zweimal mit sehr gut löschendem Kalk (in reichlicher Menge) je 5 Stunden unter Rückfluß gekochter Methylalkohol.

Bei jedesmaligem Abdestillieren vom Kalk wurde nur die mittlere Hauptfraktion für die Weiterbehandlung verwendet, so daß von etwa 2 Liter Ausgangsmaterial für die Molekulargewichtsbestimmungen nur cirka 500 ccm übrig blieb. Diese Behandlung lieferte uns ein wirklich konstant siedendes Lösungsmittel. Der Alkohol gab, in einem mit Chlorcalciumrohr versehenen Reagensglas mit Magnesium versetzt, innerhalb von 10 Minuten eine lebhafte Gasentwicklung, nach 20 Minuten war er undurchsichtig und schäumte über; er enthielt also nur 1—2‰ Wasser (vgl. Bjerrum und Zechmeister, B. 56, 894). Für einige Versuche wurde der mit Kalk behandelte Alkohol hinterher noch mit Magnesium vollends entwässert (nach Bjerrum und Zechmeister, l. c.), ohne daß dadurch das Resultat der Bestimmungen beeinflußt wurde.

Zur Beschickung des Dampfmantels, der auf seinem Kühler ebenfalls ein Chlorcalciumrohr trägt, muß auch der ganz absolute Methylalkohol verwendet werden; als Siedesteine genügen hier trockene Tonscherben, die bei jedem Versuch erneuert werden. Weder im Mantel noch im Siedegefäß wurden je Siedeverzüge beobachtet.

4. Die Substanzen.

Das N,N′-Dibenzyl-γ,γ'-dipyridinium-subchlorid wurde aus reinstem frisch dargestelltem Radikal und etwas überschüssigem Dichlorid durch Zusammenkochen in Alkohol (40 ccm destillierter Methylalkohol auf 1 g Radikal) in großen, oft sehr schön ausgebildeten Kristallen in einer Ausbeute von etwa 70 bis 80% der Theorie erhalten. Mit Methylalkohol, dann mit Methylalkohol + Äther gewaschen und in CO_2-Atmosphäre getrocknet, wurde es sofort zu Pastillen gepreßt, unter CO_2 eingeschmolzen und diente möglichst noch am gleichen Tage zur Mol.-Gew.-Bestimmung.

Das N,N′-Diphenyl-γ,γ'-dipyridinium-subchlorid wurde nach der Vorschrift von Frl. Dr. Fr. Richter (Diss. Halle, 1925) auf ähnliche Weise in metallisch glänzenden, stahl-

blauen Kristallen erhalten. Es wurde gewaschen, getrocknet und gepreßt, wie oben für die Benzylverbindung angegeben.

5. Kontrollbestimmungen.

Die folgenden Messungen von Benzil und Acetanilid wurden in allen Einzelheiten, auch die CO_2-Atmosphäre betreffend, genau so ausgeführt wie die der Subhalogenide. Als Siedepunkts-Konstante nehmen wir den Wert 0.93.

Benzil. Mol. ber. 210.

g. Subst.	g. CH_3OH	△	Mol.-Gew.	
0,4072	21,76	0,083	210	
0,2870	16.69	0,078	205	
0,3910	10,91	0,151	221	
0,4612	18,00	0,124	192	
0,3522	15,36	0,108	198	
0,3682	13,58	0,114	221	
0,3739	15,37	0,101	221	
0,3450	17,40	0,093	198	
0,3636	17,07	0,094	211	
0,3810	20,33	0,077	226	} mit Platin-
0,3614	19,74	0,081	210	} Tetraedern.

Mittel aus 11 Bestimmungen: **210.**

Acetanilid. Mol. ber. 135.

g. Subst.	g. CH_3OH	△	Mol.-Gew.	
0,3322	17,35	0,128	140	
0,3728	16,73	0,145	143	
0,4126	17,80	0,150	144	
0,3480	19,56	0,119	139	
0,2052	11,90	0,114	141	
0,3850	18,63	0,134	143	m. Pt.-Tetraedern.

Mittel aus 6 Bestimmungen: **142.**

6. Dipyridiniumsalze. (Molekulargewichtsbestimmungen).

a) Dibenzyl-dipyridinium-subchlorid.

Der Siedepunkt der Lösung stellte sich meist schon in 5—10 Minuten nach Eintragen der Substanz fest ein. In der Tabelle bedeutet V das Volum, in dem 1 Mol. Subchlorid gelöst ist; „At.-Jod" ist die Zahl der auf 1 Mol. Subchlorid verbrauchten g-Atome Jod.

Nr.	g. Subst.	g. CH_3OH	△	V	At. Jod.	Mol.-Gew.	
1	0,4346	19,09	0,110	20,5	0,97	192	
2	0,3729	18,09	0,102	22.7	1,01	188	
3	0,3714	18,51	0,095	23,3	1,00	196	
4	0,4412	18,58	0,111	19,7	0,98	199	
5	0,3151	17,76	0,077	26,4	0,94	214	
6	0,3377	16,38	0,104	22,7	0,96	184	
7	0,2973	19,38	0,075	30,5	0,95	190	
8	0,1764	17,73	0,048	47,0	0,94	193	
9	0,3272	17,10	0,081	24,4	0,96	220	
10	0.3617	17,38	0,097	22,5	0,95	200	
11	0,3469	16,04	0,097	21,6	0,96	207	
12	0,3608	19,75	0,090	25,6	0,97	188	
13	0,3219	19,10	0,083	27,7	0,95	189	
14	0,3034	14,48	0,095	22,3	0,96	205	
15	0,2882	10,89	0,120	17.7	0,97	205	
16	0,3105	21,04	0,080	31,7	0,92	172	mit Pt.-Tetraedern
17	0,3432	17,23	0,093	23,5	0,95	199	
18	0,3222	19,76	0,077	28,7	0,94	197	
19	0,5507	18,05	0,134	15,3	0,95	212	
20	0,5731	18,20	0,144	14,8	0,96	203	
21	0,6429	15,82	0,165	11,5	0,94	229	
22	0,5891	18,18	0,139	14,4	0,97	217	

Mittelwert aus Nr. 1—18 (Konzentration unterhalb $n/_{16}$) = **197**; aus Nr. 19—22 (Konzentration oberhalb $n/_{16}$) = **215**; für $1/_2$ ($C_{24}H_{22}N_2Cl$), d. h. völlige Ionisation, Mol. ber. **187.**

b) Diphenyl-dipyridinium-subchlorid.

Wegen der langsameren Löslichkeit trat hier die feste Einstellung erst nach 15—20 Minuten ein.

Nr.	g. Subst.	g. CH_3OH	△	V	At Jod	Mol.-Gew.
1	0,3092	16,38	0,100	22,9	0,98	176
2	0,3277	16,42	0,108	21,7	übertitriert	172
3	0,4076	20,04	0,109	21,3	0,98	174

Mittelwert: **174.**

Für ½ ($C_{22}H_{18}N_2Cl$), d. h. völlige Ionisation, Mol. ber. **173.**

c) Dibenzyl-dipyridinium-dichlorid.

Diese auch im oben beschriebenen Apparat ausgeführten Bestimmungen zeigen den großen Unterschied im Dissociationsgrad von Di- und Monohalogenid. Das aus (nicht absol.) Methylalkohol durch Fällen mit Äther umkristallisierte Dichlorid enthält 4 Mol. Wasser. 1.4562 g verloren im Vakuum über H_2SO_4 0.2324 g = 16.0%, ber. 15.7%. Zu den Messungen diente natürlich das wasserfreie Salz; V bedeutet molekulare Verdünnung.

g. Subst.	g. CH_3OH	△	V	Mol.-Gew.
0,2910	17,8	0,060	31,3	253
0,5264	16,1	0,125	15,6	243
0,1994	16,3	0,048	41,7	238

Mittelwert: **245.**

$C_{24}H_{22}N_2Cl_2 = 409$; davon ½ = 204, ⅓ = 136. Es ist also hier noch nicht einmal das erste Cl-Ion durchgängig abdissociiert.

B. Colorimetrische Untersuchung des Dibenzyl-Dipyridinium-subchlorids.

Da es wegen der Luftempfindlichkeit der Verbindung nicht möglich war, in gewöhnlichen Colorimeterzylindern

zu arbeiten, haben wir uns der im folgenden beschriebenen Apparatur bedient.

Der gezeichnete Apparat, der den einen Colorimeterzylinder darstellt, ist nach unseren Angaben von der Firma Schott u. Gen.-Jena, hergestellt worden. Er besteht im wesentlichen (vgl. Fig. II) aus einem etwa 300 ccm fassenden Rundkolben und aus einem daran angeschmolzenen zylindrischen Gefäß, das durch zwei planparallele, aufgeschmolzene Glasplatten begrenzt wird. Der oben in den Apparat eingehängte Kühler gestattet, durch Drehen um 180°, das Lösungsmittel in das zylindrische Gefäß überzudestillieren. Der Hals des Rundkolbens trägt einen schiefwinklig aufgesetzten Tubus, in den mit Gummistopfen das gleichfalls schiefwinklig gebogene, kühlbare Rohr eingeführt ist, das als Zuleitung für den indifferenten Gasstrom und zur Aufnahme der Substanz-Pastille bei S dient. Durch geringes Neigen der Apparatur fällt die Substanz in das im Rundkolben befindliche Lösungsmittel. Das an den Zylinder angeschmolzene kurze Rohr stellt die Verbindung zur Wasserstrahlluftpumpe her.

Zur Aufnahme der Vergleichslösung, also als zweites Colorimetergefäß, diente uns eine an einen Jenaer Destillierkolben von zirka 300 ccm Inhalt angeschmolzene Cuvette mit parallelen Wandungen in der man durch Heben oder Neigen beliebige Farbintensitäten einstellen konnte. Die Cuvette wurde durch Übergießen der Lösung durch das Ansatzrohr des Destillierkolbens beliebig weit gefüllt.

Zum optischen Vergleich der Farbenintensitäten bedienten wir uns eines gewöhnlichen Colorimeters, in das die beschriebenen Gefäße fest eingesetzt wurden. Als Lichtquelle benutzten wir eine Bogenlampe mit parallel gemachten Strahlen. Seitliches Licht wurde ausgeschaltet durch Vornahme der Messungen in einem künstlich verdunkelten Raum.

Nachdem der Apparat mit Substanz und Lösungs-

mittel beschickt war, wurde er durch dreimaliges Evakuieren und Nachlassen von reinem und sauerstofffreiem Wasserstoff luftfrei gemacht, dann das Lösungsmittel ausgekocht, nach dem Erkalten nochmals evakuiert und wieder mit Wasserstoff gefüllt. Durch Neigen des Apparats wurde dann die Pastille eingetragen und durch kurzes Kochen gelöst. Von der noch warmen Lösung haben wir dann einen Teil in das zylindrische Gefäß übergegossen, damit umgespült und wieder zurückgegossen. Zur eigentlichen Messung wurde erst jetzt ein geringer Bruchteil der in dem Kolben befindlichen Lösung übergeschüttet, und die Glaswandung durch Überdestillieren von wenig Alkohol nachgespült. Nach dem Erkalten haben wir dann die Vergleichslösung, die stets mit der gleichen Substanzprobe und dem gleichen Lösungsmittel, aber in CO_2-Atmosphäre hergestellt war, mit der in dem zylindrischen Gefäß befindlichen auf gleiche Farbintensität gebracht. War das erreicht, so wurde die Lösung in dem Zylinder durch langsam überdestillierendes Lösungsmittel unter stetem Schütteln und Durchmischen verdünnt.

Um objektive Urteile bei der Beobachtung der Farbintensitäten zu erlangen, wurden bei jedem Versuch unbefangene Personen hinzugezogen.

Versuch 1.

0.05 g Subchlorid, gelöst in 100 ccm abs. Alkohol.

Schichthöhe im cylindrischen Gefäß vor dem Verdünnen: 13 mm	}	8-fache Verdünnung
Schichthöhe im cylindrischen Gefäß nach dem Verdünnen: 103 mm	}	

kein Unterschied

50 ccm im Zylinder entspricht einer Schichthöhe von 84 mm.

Die Substanzmenge im Zylinder ist also 0.0038 g (Empfindlichkeit = 12%, nach Ausgießen von $^1/_8$ deutlicher Unterschied).

Versuch 2.

0.05 g Subchlorid in 100 ccm einmal mit Kalk gekochten Methylalkohols.

Schichthöhe im cylindrischen Gefäß vor dem Verdünnen: 4 mm
Schichthöhe im cylindrischen Gefäß nach dem Verdünnen: 80 mm
} 20-fache Verdünnung

kein Unterschied

Substanzmenge im Zylinder = 0.0012 g Empfindlichkeit = 16%, nach Übergießen von $^1/_6$ deutlicher Unterschied).

Versuch 3.

0.04 g Subchlorid in 100 ccm einmal mit Kalk gekochten Methylalkohols.

Schichthöhe im cylindrischen Gefäß vor dem Verdünnen: 4 mm
Schichthöhe im cylindrischen Gefäß nach dem Verdünnen: 100 mm
} 25-fache Verdünnung

kein Unterschied

Substanzmenge im Zylinder = 0.0010 g (nach Übergießen von $^1/_{12}$ bereits deutlicher Intensitätsunterschied, Empfindlichkeit = 8%).

Farbe der heissen Lösung.

Bei diesen Versuchen befand sich die Vergleichslösung im Zylinder des in Fig. II abgebildeten Apparats, und die zu erhitzende Lösung in der oben beschriebenen Cuvette; letztere wurde diesmal ganz gefüllt (die Lösung muß entsprechend verdünnt sein) und, nachdem die Schichthöhe im Zylinder auf Farbgleichheit eingestellt war, durch längeres Eintauchen in Wasser von 70° bis an den Siedepunkt des Methylalkohols erwärmt. Die warme Lösung erschien dann eine Spur heller (manchmal auch etwas grünstichiger). Brachte man jedoch die für die Volumvermehrung, d. h. Konzentrationsverminderung der Lösung

zwischen 17° und 67° die (aus dem kub. Ausdehnungskoeffizienten für Glas und C_2H_5OH) berechnete Korrektion von 5% an, indem man von der Vergleichslösung 5% zurückgoß, so waren die Farbintensitäten wieder gleich.

C. Titrationen des Dibenzyl-dipyridinium-Radikals und seines Subchlorids in Eisessig.

Die Titrationen wurden in dem von Weitz und Ludwig (B. 55, 406) beschriebenen Dreihalskolben ausgeführt. Bei den Versuchen gelangten nur frisch dargestelltes Radikal und Subchlorid zur Verwendung, von denen zuvor Kontrolltitrationen in Alkohol ausgeführt wurden. Es zeigte sich, daß nach dem Kochen in Eisessig beide Substanzen fast vollkommen zersetzt waren. Bei der Einwirkung des Eisessigs in der Kälte wurde jedoch nur das Radikal zersetzt. Da sich aber das Chlorür, wenn es als Pastille eingetragen wurde, nur sehr langsam löste (die Titration dauerte cirka eine ¾ Stunde), war es der Einwirkung des Eisessigs zum größten Teil entzogen, wenn sofort titriert wurde. Andererseits löste sich das Radikal sowohl als Kristallpulver wie als Pastille nach wenigen Minuten vollständig. Um vergleichbare Bedingungen zu erhalten, wurde daher das Subchlorid in Gestalt loser Kristalle zum Eisessig gegeben. Unter diesen Umständen war es bereits nach 5 Minuten vollständig gelöst. Die losen Kristalle waren unter CO_2-Atmosphäre in kleine dünnwandige Kügelchen eingeschmolzen, die im Titrationsgefäß zertrümmert wurden. Als Lösungsmittel dienten in jedem Falle 50 ccm frisch destillierten Eisessigs, als indifferente Atmosphäre hatten wir luftfreie Kohlensäure. Vor jedem Versuch wurde der Eisessig in der mit CO_2 gefüllten Apparatur ausgekocht.

In den folgenden Tabellen bedeuten „Mol. Jod“ bzw. „At. Jod“ die auf 1 Mol. Radikal bzw. Subchlorid gebrauchte Menge Jod in g-Mol. bzw. g-Atomen (Theorie je 1).

Kontrolltitrationen.

Substanz	g. Subst.	F. Jod.	ber. ccm	gef. ccm	Mol. od. At. Jod.
Subchlorid in CH_3OH u. CO_2	0,3888	0,121n	8,5	8,0	0,94
Radikal in CH_3OH u. H_2	0,4168	0,119n	20,6	15,2	0,73
Radikal in CH_3OH mit 0,5 g Dijodid u. H_2	0,2442	0,119n	12,0	8,5	0,70
Radikal in CH_3OH mit 0,5 g Dichlorid u. H_2	0,2778	0,119n	13,7	11,15	0,81

Titrationen in Eisessig in der Hitze.

Substanz	gepreßt o. ungepreßt:	g. Subst.	F. Jod.	ber. ccm	gef. ccm	At. bzw. Mol. Jod.	Zeit des Kochens.
Radikal	Pastille	0,2150	0,118n	10,6	0,2	0,02	15 Min.
Subchlorid	„	0,2826	0,118n	6,4	0,5	0,08	10 „
Subchlorid	„	0,2241	0,118n	5,1	0,3	0,06	15 „

Titrationen in Eisessig in der Kälte.

Substanz	gepreßt o. ungepreßt:	g. Subst.	F. Jod.	ber. ccm	gef. ccm	At. bzw. Mol. Jod.	Zeit
Radikal	Pastille	0,1775	0,118n	9,0	2,35	0,26	sofort titr.
„	„	0,2793	0,118n	14,2	2,7	0,19	nach 5 Min.
„	„	0,2047	0,118n	10,2	1,8	0,17	nach 30 Min.
„	Pulver	0,2004	0,118n	10,3	1,7	0,16	nach 8 Min.
Subchlorid	Pastille	0,1612	0,118n	3,6	3,1	0,86	sofort titr.
„	Pulver	0,5108	0,121n	11,1	9,7	0,87	nach 5 Min.
„	„	0,4100	0,121n	8,9	8,0	0,89	nach 30 Min.
Radikal + 1 g Dichlorid in Eisessig	Pastille	0,2379	0,118n	11,8	4,05	0,34	nach 3 Min.

D. Reduktion des Dibenzyl-dipyridinium-dichlorids in Metylalkohol mit Zink.

Die Reduktion wurde in dem oben erwähnten Dreihalskolben in CO_2-Atmosphäre vorgenommen. Der Kolben trug einen dreifach durchbohrten Gummistopfen mit eingehängtem Kühler, Bürette und einem Glasstab, an dessen unterem Ende ein Büschel Zinkwolle, mit Kupferdraht umsponnen, befestigt war. Dieses wird bei jedem Versuch erneuert, nach beendeter Reduktion über den Flüssigkeitsspiegel herausgezogen und mit am Kühler kondensiertem Alkohol ausgespült.

Bei jedem Versuch wurden 0.25 g Dichlorid zur Reduktion angewandt. Der theoretische Jodverbrauch beträgt, wenn die Reduktion bis zum Subchlorid gegangen ist, 6.1 ccm $n/_{10}$ Jod, bei Reduktion zum Radikal doppelt soviel. Unter At. Jod ist in untenstehender Tabelle die auf 1 Mol angewandtes Dichlorid verbrauchte Zahl von g-Atomen Jod angegeben.

Verbr. ccm n/10 Jod.	At. Jod.	Reduktionsdauer
3,7	0,61	5 Minuten
4,4	0,72	10 „
5,2	0,84	15 „
3,2	0,53	20 „
3,0	0,50	20 „
1,0	0,16	3 Stunden

Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist die Reduktion bereits nach 15 Minuten fast bis zur völligen Bildung des Subhalogenids fortgeschritten. Bei weiterer Reduktion nimmt dann die Farbintensität ab, und die Zinkwolle überzieht sich langsam mehr und mehr mit dem braunen Radikal.

II. Die merichinoiden Salze.

A. Messung der Absorptionsspektren der alkoholischen Lösungen der merichinoiden Salze der p-Phenylendiamine.

Diese von Piccard (Ann. 381, 351) bereits angestellten optischen Messungen wurden von uns einer Nachprüfung unterzogen. Wir können den Befund Piccards, daß in Lösung keine gemischt merichinoiden Salze existieren, durchaus bestätigen (vgl. dazu die Tabelle). Wir bedienten uns eines gewöhnlichen Spektroskops, montierten die in Reagensgläsern befindlichen Farbstofflösungen fest vor dem Spalt und benutzten als Lichtquelle eine 200 Kerzen starke Halbwattlampe. Die gefärbten Flüssigkeiten waren so dargestellt, daß sehr verdünnte Diamin-Lösungen mit wenig Brom versetzt wurden; als Lösungsmittel diente Methylalkohol.

1. Merichinoides Bromid aus Monomethyl-p-phenylendiamin.

I. Band: $\lambda = 519—535$
II. Band: $\lambda = 480—496$.

2. Merichinoides Bromid aus Dimethyl-p-phenylendiamin.

I. Band: $\lambda = 550—570$
II. Band: $\lambda = 509—525$.

3. Merichinoides Bromid aus Tetramethyl-p-phenylendiamin.

I. Band: $\lambda = 601—630$
II. Band: $\lambda = 553—580$.

4. Merichinoides Bromid aus Tetramethylbenzidin.

Auslöschung des roten Teils bis $\lambda = 658$
Auslöschung des blauen Teils von $\lambda = 495$ an.

II. Gemische.

5. Merichinoide Bromide aus Mono- und Dimethyl-p-phenylendiamin.

I. Band: λ = 550—570
II. Band: λ = 514—538
III. Band: λ = 481—491.

6. Merichinoide Bromide aus Mono- u. Tetramethyl-p-phenylendiamin.

I. Band: λ = 604—632
II. Band: λ = 550—580
III. Band: λ = 518—535
IV. Band: λ = 481—491.

7. Merichinoide Bromide aus Di- u. Tetramethyl-p-phenylendiamin.

I. Band: λ = 607—632
II. Band: λ = 550—580
III. Band: λ = 514—524.

8. Merichinoide Bromide aus Tetramethylbenzidin u. Dimethyl-p-phenylendiamin.

Auslöschung bis λ = 658
I. Band: λ = 545—570
II. Band: λ = 506—525
Auslöschung von λ = 495 an.

9. Merichinoide Bromide aus Tetramethylbenzidin u. Tetramethyl-p-phenylendiamin.

Auslöschung bis λ = 658
I. Band: λ = 600—630
II. Band: λ = 555—580
Auslöschung von λ = 495 an.

Darstellung einiger neuer merichinoider Salze.

1. Merichinoides Chlorid aus Monomethyl-p-phenylendiamin.

5 g Monomethyl-p-phenylendiamin (dargestellt nach Willstätter [B. 38, 2249] Sdp. bei 16 mm 152° C.)

wurden in cirka 150 ccm Chloroform gelöst und unter Turbinieren und Kühlen mit Eis-Kochsalz mit der berechneten Menge Chlor (1 At. Cl auf 1 Mol. Diamin) in Chloroformlösung langsam versetzt. Das Subchlorid, das als amorphes, grünes Pulver fällt, hängt z. T. an den Wandungen des Rührgefäßes und erteilt diesem im auffallenden Lichte einen messingartigen Glanz. Das Produkt wird auf der Glasnutsche abgesaugt, einmal mit Chloroform, zweimal mit Alkohol gut durchgeknetet, dann mit Äther zweimal ausgewaschen und nach 15 Minuten langem Liegen an der Luft ½ Stunde im Vakuum über konzentrierter H_2SO_4 getrocknet. Ausbeute: 4.2 g = 65% d. Th.

0.2228 g Sbst.: 32.8 ccm N (13°, 758 mm),

0.2180 g Sbst.: 0.1877 g AgCl (Baubigny-Chavanne),

$C_7H_{10}N_2Cl$ Ber. Cl 22.5, N 17.8. Gef. Cl 21.3, N 17.5.

Die Substanz tingiert, analog dem von Piccard (Ann. 381, 351) dargestellten Subbromid, in konzentrierter Lösung grün, in verdünnter mit rotgelber Farbe, die auf Zusatz von Mineralsäure schnell verschwindet. Nach kurzem Kochen oder längerem Stehen verschwindet die Farbe durch Säuren nicht mehr vollständig; es treten Blaufärbungen auf, ein Zeichen dafür, daß dann schon Zersetzung eingetreten ist. Ein Umkristallisieren des Produktes gelingt in befriedigender Ausbeute nicht. Es hält sich einige Zeit im Exsiccator, verschmiert aber, sobald es an die Luft kommt.

2. Merichinoides Chlorid aus Dimethyl-p-phenylendiamin.

6.6 g Dimethyl-p-phenylendiamin, gelöst in cirka 70 ccm Chloroform wurden unter kräftigem Turbinieren und unter guter Kühlung mit Eis-Kochsalz mit einer kurz vorher titrierten Lösung von Chlor in Chloroform (1 At. Cl auf 1 Mol. Diamin) tropfenweise versetzt. Es fällt ein dunkelgrünes, in feinen Nädelchen kristallisiertes

Pulver aus, das zweimal mit Äther gewaschen und auf Ton abgedrückt wird. Es verstreicht sich intensiv grün und zeigt schönen kupfrigen Bronzeglanz. Der Körper hält sich Monate. Ausbeute: 5 g = 70% d. Th.

Zum Umkristallisieren wird das Produkt in möglichst wenig Methylalkohol portionsweise kurz aufgekocht, wobei es nicht ganz so zersetzlich ist wie das Monomethylderivat. Nach der Filtration wird mit Eis-Chlorcalcium gekühlt, wobei sich das Subchlorid in kurzen Nadeln ausscheidet. Es wird mit Methylalkohol und zweimal mit Äther gewaschen und erweist sich als analysenrein.

Ausbeute an umkristallisierten Produkt: aus 5 g nur 0.1—0.2 g,

0.1365 g Subst.: 0.1119 g AgCl (Baubigny-Chavanne),
0.1806 g Subst.: 0.1486 g AgCl „ „

$C_8H_{12}N_2Cl$. Ber. Cl 20.66. Gef. Cl 20.28, 20.35.

3. Merichinoides Perchlorat aus Dimethyl-p-phenylendiamin.

Das Perchlorat fällt bei vorsichtiger Zugabe von $HClO_4$ zu der kaltgesättigten, methylalkoholischen Lösung des Subchlorids in Nadeln aus. Gekochte Subchloridlösungen geben keine Fällung. Das Salz wird mit Wasser, Methylalkohol und Äther gewaschen und stellt im trocknen Zustand ein hellbraunes, intensiv bronzeglänzendes Kristallpulver dar. Das Produkt hält sich monatelang. Ausbeute aus 10 g Diamin = nur 1.5 g.

Zur Analyse wurde die Substanz eine Nacht über H_2SO_4 im Vakuum getrocknet und nach K. A. Hofmann (B. 43, 1081) im Platintiegel eine halbe Stunde mit der zehnfachen Menge Soda geschmolzen.

0.2928 g Subst.: 0.1795 g AgCl.

$C_8H_{12}N_2ClO_4$. Ber. Cl 15,05. Gef. Cl 15,17.

4. Merichinoides Jodid aus Dimethyl-p-phenylendiamin.

Dieses Salz wird gleichfalls aus der kalt gesättigten Lösung des Subchlorids in Methylalkohol durch Jodkalium-

lösung in feinen Nadeln, vermischt mit KCl-Kristallen ausgefällt. Es wird mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Im trockenen Zustand ist es fast schwarz und hält sich gut. Ausbeute aus 10 g Diamin: 2.2 g Subjodid.

Nach 16stündigem Stehen im Exsiccator über H_2SO_4 wird es analysiert.

0.2227 g Subst.: 0.1933 g AgJ (Baubigny-Chavanne),
0.3166 g Subst.: 0.2756 g AgJ (Baubigny-Chavanne),
0.2617 g Subst.: 25 ccm N (14°, 750 mm),
$C_8H_{12}N_2J$. Ber. J. 48.23, N 10.7. Gef. J. 46.9, 47.0, N 11.2.

5. Merichinoides Bromid aus Trimethyl-p-phenylendiamin.

Das Amin wurde dargestellt nach Wurster (B. 12,1810); es siedet im Vakuum bei 14 mm Druck bei 138°. Im Gegensatz zu den anderen p-Diaminen wird es weder durch tiefe Kühlung noch bei längerem Stehen fest.

3 g Diamin werden in 200 ccm Äther unter Kühlung und Rühren mit berechneter Menge Brom (1 At. Brom auf 1 Mol. Diamin) in Äther versetzt. Es fällt ein braunes, bronzeglänzendes Pulver aus, das nach dem Auswaschen mit Alkohol-Äther eine halbe Stunde über H_2SO_4 getrocknet wird.

0.3977 g Subst.: 0.3156 g AgBr (Baubigny-Chavanne)
0.4569 g Subst.: 42.8 ccm N (13°, 758 mm),
$C_9H_{14}N_2$ Br. Ber. Br. 34.7, N 12.2 Gef. Br. 33.8, N 11.1.

Die Substanz löst sich in Wasser und Alkoholen mit schön karmoisinroter Farbe, die auf Säurezusatz verschwindet. Im Exsiccator hält sie sich nur kurze Zeit und wird dann allmählich heller. An der Luft färbt sie sich leicht schwarz und verschmiert. Aus den tiefroten Lösungen läßt sich mit $HClO_4$ kein Perchlorat fällen.

6. Merichinoides Chlorid aus Tetramethyl-p-phenylendiamin.

5 g Diamin (dargestellt nach Pinnow B. 32, 1405) werden in 130 ccm Äther gelöst und unter Turbinieren und guter Kühlung mit der berechneten Menge Chlor (1 At. Cl auf 1 Mol. Diamin) in Chloroform versetzt. Das Farbsalz fällt als violettschwarzes Pulver aus, wird mit Äther gewaschen und auf Ton abgepreßt. Bei langem Liegen an der Luft verschmiert das Rohprodukt unter Abgabe von Formaldehyd.

Ausbeute: 5.2 g = 85% d. Th.

Zur Umkristallisation wird das Produkt in Methylalkohol aufgekocht, in dem es sehr leicht löslich ist. Nach dem Filtrieren scheiden sich beim Erkalten bereits zentimeterlange, smaragdgrüne Nadeln des Farbsalzes aus. Die Fällung kann durch wenig Äther vervollständigt werden. Das Salz wird mit Na-trocknem Äther gewaschen. Ausbeute aus 5.2 g Rohprodukt: 2.5 g reine Substanz (Smp. 85—90°).

Nach sechsstündigem Liegen im Exsiccator über H_2SO_4 wird das Produkt hellblau, schließlich fast farblos. Der Exsiccator ist von Formaldehydampf erfüllt. Die Substanz lieferte erst nach 3 bis 4stündigem Liegen im Exsiccator leidliche Analysenwerte.

0.2792 g Subst.: 0.1945 g AgCl (Baubigny-Chavanne),
0.3013 g Subst.: 0.2119 g AgCl „ „
0.2999 g Subst.: 33.5 ccm N (14°, 761 mm),
$C_{10}H_{16}N_2Cl$. Ber. Cl 17.8, N 14.0; Gef. Cl 17.24, 17.4; N 13.3.

7. Merichinoides Bromid aus Tetramethyl-p-phenylendiamin.

Die Darstellung ist ganz analog der des Subchlorids. Ausbeute aus 3 g Diamin: 3.3 g = 70% d. Th.

Die Substanz ist etwas schwerer löslich als das Subchlorid, was beim Umkristallisieren — ebenfalls aus

Methylalkohol — von Vorteil ist. In reinem Zustand bildet sie glänzend grüne, lange Nadeln mit Bronzeton (Smp. 85 -87°). Das mit Äther gewaschene Salz wird 15 Min. an der Luft, 4 -5 Stunden im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.3607 g Subst.: 0.2656 g AgBr (Baubigny-Chavanne),
0.3348 g Subst.: 0.2535 g AgBr „ „
0.2693 g Subst.: 25.2 ccm N (14°, 761 mm),
$C_{10}H_{16}N_2Br$. Ber. Br 32.8, N 11.5. Gef. Br 31.4, 32.2; N. 11.2.

Nach 24stündigem Stehen im Exsiccator wird die Substanz über blau farblos, der Halogengehalt bleibt derselbe. 0.3135 g zersetzter Substanz gaben 0.2406 g AgBr, entspr. 32.7% Br.

8. Merichinoides Perchlorat aus Tetramethyl-p-phenylendiamin.

Das Salz fällt sowohl aus der gekochten wie nicht gekochten Lösung des Subchlorids oder -bromids in Methylalkohol mit Überchlorsäure aus. Es bildet schöne, lange, dunkelbraune Nadeln mit Bronzeglanz (Smp. 154°). Es wurde aus Methanol umkristallisiert und nach 12stündigem Stehen im Exsiccator analysiert. Ausbeute aus 5 g Diamin: 2.5 g Rohprodukt, daraus 1 g reines Salz.

0.2445 g Subst.: 0.1277 g AgCl,
0.2143 g Subst.: 0.1149 g AgCl,
$C_{10}H_{16}N_2ClO_4$. Ber. Cl 13.4. Gef. Cl 12.9, 13.3.
Das Produkt ist monatelang haltbar.

9. Merichinoides Jodid aus Tetramethyl-p-phenylendiamin.

Dieses Salz fällt aus der methylalkoholischen Lösung des Subchlorids oder -bromids mit Jodkaliumlösung aus. Von dem entsprechenden merichinoiden Jodid aus Dimethyl-p-Phenylendiamin unterscheidet es sich durch seine große Zersetzlichkeit (unter Abgabe von Formal-

dehyd). Es ist ein dunkelbraunes Kristallpulver von ähnlichem Aussehen wie das Perchlorat. Nachdem es mit Wasser, Alkohol und Na-trockenem Äther schnell gewaschen war, wurde es bereits 15 Minuten nach der Darstellung analysiert (Smp. 85—88°). Ausbeute aus 5 g Diamin: 2.5 g = 28% d. Th.

0.3690 g Subst.: 0.2952 g AgJ,
0.3468 g Subst.: 25.4 ccm N (17°, 761 mm),
$C_{10}H_{16}N_2J$ Ber. J 43.6, N 9.6. Gef. J 43.2, N. 8.7.

10. Merichinoides Perjodid aus Tetramethyl-p-phenylendiamin.

4.5 g Diamin in 150 ccm Äther werden mit 10.5 g Jod in 100 ccm Äther unter Rühren und Kühlung versetzt. Ausbeute: 13 g eines violettbraunen Pulvers. Das Produkt wird aus Aceton umkristallisiert. Man erhält 3 g stahlblaue Prismen, die gut haltbar sind. Die Substanz löst sich in Wasser, Alkoholen und Aceton mit der violetten Farbe der anderen merichinoiden Salze aus Tetramethyl-p-phenylendiamin.

0.2953 g Subst.: 0.3771 g AgJ (Baubigny-Chavanne),
0.4130 g Subst.: 0.5336 g AgJ „ „
0.1810 g Subst.: 7.8 ccm N (14°, 750 mm),
$C_{10}H_{16}N_2J_3$. Ber. J 69.9, N 5.1. Gef. J 69.0, 69.8; N 5.1.

C. Molekulargewichtsbestimmungen des Monobromids aus Tetramethyl-p-phenylendiamin.

Die Substanz wurde 1—2 Stunden nach der Darstellung zu den Messungen verwandt. Für ein dimeres Chinhydron errechnet sich das Mol. 488; es mußte also entschieden werden zwischen 488:3 = 163, bzw. 488:4 = 122. Wegen der großen Löslichkeit in Methylalkohol tritt nach dem Eintragen der Substanz die neue Konstanz des Thermometers bereits nach 4 Minuten ein.

g. Subst.	g. CH_3 OH	△	Dauer der Konstanz	Mol.-Gew.
0,3446	19,19	0,150	15 Min.	111
0,3222	17,24	0,151	15 „	115
0,4113	17,10	0,183	18 „	122
0,3399	19,74	0,147	60 „	112
0,3992	19,10	0,157	30 „	124

Mittelwert aus 5 Messungen = **117**.

Colorimetrische Untersuchung gekochter Lösungen des Monobromids aus Tetramethyl-p-Phenylendiamin.

0,5 g Subbromid wurden in 50 ccm ganz absoluten Methylalkohols gelöst, davon je 10 ccm in 2 Colorimeterzylinder pepettiert. Die Farbintensitäten waren gleich. Wurde nun die eine Lösung mit absolutem Methylalkohol auf 50 ccm verdünnt, so war die Lichtabsorption beider Lösungen noch identisch. Jetzt wurde die unverdünnte Lösung in ein kleines Kölbchen gebracht und 5 Minuten lang am Rückflußkühler gekocht. Im Colorimeterzylinder erwies sich diese Lösung dann nach dem Zurückgießen als heller. Von der nicht gekochten Lösung mußten 10 ccm abgelassen werden (= 20%), um gleiche Farbintensitäten zu erzielen. Wurden dann aus der ungekochten Lösung noch weitere 2 ccm entnommen, so erwies sie sich als deutlich heller, d. h. die Genauigkeit beträgt ± 5%.

Wurde die unverdünnte Lösung nicht 5, sondern 30 Minuten lang gekocht, so mußten von der anderen 36 ccm abgelassen werden, um Identität zu erzielen. In diesem Falle war also die gekochte Lösung zu 70% zersetzt.

D. Einwirkung von Stickoxyd auf p-Diamine und deren merichiniode Salze.

Die Einwirkung von Stickoxyd auf die p-Diamine und deren Subsalze wurde im Dreihalskolben (vgl. Weitz

und Ludwig B. 55, 406) vorgenommen, auf den ein doppelt durchbohrter Stopfen mit Einhängekühler und T-Rohr mit Dreiwegehahn aufgesetzt ist. Um bei den Versuchen im Kolben eine luftfreie Atmosphäre zu haben, wurde dieser stets dreimal evakuiert und mit Wasserstoff gefüllt, der durch 2 rotglühende Kupferspiralen von Sauerstoff befreit war. Dann wurde das Lösungsmittel in Wasserstoff ausgekocht, nach dem Erkalten noch zweimal evakuiert und dann die Einwirkung vorgenommen. Als Lösungsmittel diente — sofern nicht anderes angegeben — destillierter Methylalkohol.

Die merichinoiden Salze wurden als Pastillen vor dem Versuch in das schiefwinklige Substanzrohr eingeführt, das durch leichte Drehung im geeigneten Moment die Substanz einzutragen gestattet. Die freien Diamine wurden gleich von vornherein dem Lösungsmittel zugesetzt.

1. Merichinoides Chlorid aus Monomethyl-p-phenylendiamin.

Die Lösung der Substanz (0.25 g) verliert mit NO behandelt, bald ihren rotgelben Ton. Zurück bleibt nach ½ Stunde nur eine schwache, gelbbraune, andersartige Färbung. Die Lösung enthält freies Amin, das mit Halogen wieder eine Färbung gibt; sie reagiert aber nicht mit angesäuerter Jodkaliumlösung, enthält also kein Chinondiimoniumsalz.

2. Merichinoides Chlorid aus Dimethyl-p-phenylendiamin.

Die Substanz reagiert bedeutend rascher; schon nach 3 Minuten sind 0.3 g bis zu einem schmutzig braunen Ton entfärbt. Mit Halogen tritt wieder tiefe Rötung ein, keine Reaktion jedoch mit Jodkalium.

3. Merichinoides Bromid aus Trimethyl-p-phenylendiamin.

Die karmoisinrote Lösung, die 0.3 g enthält, wird langsam entfärbt. Die Farbe kehrt mit Brom wieder.

4. Merichinoides Chlorid aus Tetramethyl-p-phenylendiamin.

Selbst nach 48 Stunden ist keine Aufhellung wahrzunehmen. Angewandt wurden 0.25 g Substanz. Nach 5 Tagen ist die Lösung bedeutend heller und wird nach Entfernung des NO auf Bromzusatz wieder tiefblau. Ob diese Aufhellung von einer Reaktion mit NO herrührt, oder von der bloßen Zersetzung, welche die Lösungen der Substanz bei längerem Stehen erleiden, ist unbestimmt.

5. Asym. Dimethyl-chinondiimmonium-nitrat.

Dies, von Willstätter (B. 41, 1473) aus der alkoholisch salpetersauren Lösung des Diamins mit überschüssigem N_2O_3 erhaltene Salz löst sich mit gelber Farbe in Wasser (in Alkohol ist es schwer löslich) und wirkt stark oxydierend. Mit NO reagiert die wässrige Lösung nicht.

6. Asym. Dimethyl-p-phenylendiamin.

Die Einwirkung des NO auf das freie Diamin wurde zunächst in Chloroform vorgenommen, das unmittelbar vor Gebrauch mit Soda gewaschen, mit Wasser durchgeschüttelt, mit Chlorkalzium getrocknet und destilliert war. Bei der Einwirkung des NO beginnt sofort die Ausscheidung eines bronzeglänzenden Niederschlags, dessen Menge zunächst zunimmt, nach zirka 20 Minuten ein Maximum erreicht und mit weiterem NO im Verlauf von 2 Stunden beim Schütteln wieder verschwindet. Mit verschiedenen Chloroformproben und mit Diamin aus verschiedenen Darstellungen haben wir stets dasselbe Resultat erhalten. Der Körper hat sich als das Farbsalz (Subchlorid) des Diamins erwiesen; aus 1.7 g erhält man 0.7 g = 33% d. Th.

0.2378 g Subst.: 0.1927 g AgCl (Baubigny-Chavanne),
0.2360 g Subst.: 0.1883 g AgCl „ „
0.1499 g Subst.: 19.5 ccm N (14°, 747 mm),
0.1724 g Subst.: 22.7 ccm N (15°, 745 mm),

$C_8H_{12}N_2Cl$. Ber. Cl 20.6, N 16.3. Gef. Cl 20.1, 19.7; N 15.2, 15.3.

Um die Apparatur auf Luftfreiheit zu prüfen, wurde eine angesäuerte Jodkaliumlösung ½ Stunde lang der Einwirkung des NO ausgesetzt. Danach verbrauchte die Lösung höchstens 0.1 ccm $n/_{10}$ Thiosulfat.

Wird das asym. Dimethyl-p-phenylendiamin in anderen Medien gelöst, (untersucht wurden: Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol, Äther, Benzol), so tritt ebenfalls NO-Absorption ein, und die Lösungen nehmen einen schmutzigen Farbton an. Die ätherische Lösung nimmt scheinbar am meisten NO auf. Nach Entfernung des unverbrauchten NO durch Absaugen und Nachlassen von Wasserstoff geben die Lösungen, die evtl. die „Chinhydronbase" hätten enthalten können, mit Säure nur schwache Färbungen. Die Lösung des Diamins in Eisessig oder in Alkohol + 1 Äquivalent Säure, verfärbt sich nicht und nimmt kein NO auf. Die anderen Diamine zeigen weder die oben erwähnte Farbsalzbildung mit NO in Chloroform, noch nehmen sie überhaupt NO auf.

E. Merichinoide Salze substituierter Benzidine.

1. Merichinoides Chlorid aus N,N'-Tetramethylbenzidin.

Das grüne Farbsalz wurde nach Willstätter und Kalb (B. 37, 3766) dargestellt. Seine Lösung in abs. Alkohol zeigte im Colorimeter beim Verdünnen auf das Doppelte — entgegen den Angaben Schlenks — Farbumschlag von Grün nach Gelb.

Wenn bei dem Verdünnungsversuch die eine Lösung durch 30 ccm abs. Alkohol, die andere durch eine gesättigte Lösung von Tetramethylbenzidin in abs. Alkohol verdünnt wurde, so war diese letztere Lösung mindestens ebenso stark aufgehellt wie die erstere. Dabei wurden Lösungen verwandt, die in jedem Zylinder 0.02 g Farbsalz enthielten. Die alkoholische Lösung von Tetramethylbenzidin, die in

dem einen Zylinder zum Verdünnen diente, hatte einen Gehalt von 0.016 g des Diamins in 30 ccm abs. Alkohol.

Bei einem anderen Versuch wurden je 5 ccm einer Lösung, die 0.2 g merichinoides Chlorid auf 50 ccm enthält, in jeden Colorimeterzylinder gefüllt und mit absolutem Alkohol auf je 30 ccm gebracht. Verdünnt man nun die Flüssigkeit in dem einen Zylinder auf 60 ccm, so erscheint sie deutlich gelb gegen die Vergleichslösung. Wird danach die verdünnte Lösung bei 40° Badtemperatur schnell im Vakuum auf 30 ccm eingeengt, so hat sie dann wieder die grüne Farbe der Vergleichslösung angenommen; eine beobachtete geringe Aufhellung kann durch kleine Verluste beim Umgießen verursacht sein.

2. Merichinoides Chlorid aus o,o'-Dichlor-o-tolidin.

Dieses Salz wurde nach Schlenks Angabe (Ann. 363, 313) dargestellt. Seine konzentrierte Lösung ist blaugrün, mit sehr wenig Alkohol schlägt die Farbe nach gelb um. Solche gelb gewordenen Lösungen werden auf Zusatz von wenig Salzsäure wieder grün, andererseits ist die grüne Farbe der konzentrierteren Lösungen haltbarer, wenn mit säurehaltigen Alkohol verdünnt wird. Diese Erscheinung scheint auf Hydrolyse des Farbsalzes dieses am schwächsten basischen Benzidinderivates von Schlenk zu deuten.

Lebenslauf.

Am 22. Mai 1899 wurde ich, Kurt, Paul Walter Fischer, zu Tiegenhof, Kr. Marienburg (Wpr.), als Sohn des jetzigen Oberpostmeisters Albert Fischer, geboren. Vom 6. bis 9. Lebensjahr besuchte ich eine Privatschule zu Schönsee (Kr. Thorn). Ostern 1908 trat ich in die Septima des Kgl. Gymnasiums zu Danzig ein, und siedelte Ostern 1919 in das dortige Städt. Realgymnasium über, das ich am 18. März 1918 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Ich studierte bis zu meiner Einberufung zum Heere (am 21. Juni 1918) an der Technischen Hochschule zu Danzig-Langfuhr Chemie. Ende April 1919 kehrte ich vom Heeresdienst zurück. Da mein Vater inzwischen nach Ammendorf bei Halle a. S. versetzt war, studierte ich vom S. S. 1919 bis W. S. 1925/26 an der Universität Halle Chemie. Hier legte ich beide Verbandsexamina ab und begann im S. S. 1923 mit der Doktorarbeit, die im W. S. 1925/26 abgeschlossen wurde.

Im Mai 1922 wurde ich am hiesigen Chemischen Institut Volontärassistent und erhielt am 1. September 1923 die Verwaltung der planmäßigen Assistentenstelle im anorganisch-analytischen Laboratorium, die ich noch heute innehabe.

Während meiner Studienzeit hörte ich die Vorlesungen und besuchte die Übungen folgender Herren Dozenten und Professoren: In Danzig: Jellinek, Krüger; in Halle: Doetsch, Erdmann, Gutzmer, Hübner, Jung, Menzer, Mie, Schmidt, Tubandt, Vorländer, v. Wolff, Weitz, Ziehen.

Ihnen allen bin ich zu großem Dank verpflichtet.